

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT/JP00/03264

12. 12. 12

**PCT**

From the INTERNATIONAL BUREAU

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

**T :**  
NISHIZAWA, Toshio  
6F, Mani-Building  
37-10, Udagawa-cho  
Shibuya-ku  
Tokyo 150-0042  
JAPON

|  |   |   |  |
|--|---|---|--|
| <b>Date of mailing (day/month/year)</b><br>30 November 2000 (30.11.00) |   | <b>IMPORTANT NOTICE</b>   |  |
| <b>Applicant's or agent's file reference</b><br>00-F-024PCT            |   |   |  |
| <b>International application No.</b><br>PCT/JP00/03264                 | <b>International filing date (day/month/year)</b><br>22 May 2000 (22.05.00) | <b>Priority date (day/month/year)</b><br>22 May 1999 (22.05.99) |  |
| <b>Applicant</b><br>JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION et al     |   |   |  |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the International application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
**KR,US**

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
**CN,EP,IL,IN,RU**

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the International application as published by the International Bureau on 30 November 2000 (30.11.00) under No. WO 00/71788

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

|  |   |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland<br><br>Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer<br><br><p style="text-align: center;">J. Zahra</p> Telephone No. (41-22) 338.83.38 |
|--|---|

Form PCT/IB/308 (July 1996)

3678895

ATTACHMENT A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## P. ENT COOPERATION TREA

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

|   |   |
|---|---|
| <b>Date of mailing</b> (day/month/year)<br>21 December 2000 (21.12.00)      |   |
| <b>International application No.</b><br>PCT/JP00/03264                      | <b>Applicant's or agent's file reference</b><br>00-F-024PCT     |
| <b>International filing date</b> (day/month/year)<br>22 May 2000 (22.05.00) | <b>Priority date</b> (day/month/year)<br>22 May 1999 (22.05.99) |
| <b>Applicant</b><br>SASAKI, Takatomo et al                                  |   |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

29 November 2000 (29.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

|  |   |
|--|---|
| <b>The International Bureau of WIPO</b><br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland | <b>Authorized officer</b><br><br>R. Forax |
| Facsimile No.: (41-22) 740.14.35   | Telephone No.: (41-22) 338.83.38          |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 11 月 30 日 (30.11.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/71786 A1

(51) 国際特許分類: C30B 15/00, 17/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03264

(22) 国際出願日: 2000 年 5 月 22 日 (22.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平 11/178815 1999 年 5 月 22 日 (22.05.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術  
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY  
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本  
町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木孝友

(SASAKI, Takatomo) [JP/JP]; 〒565-0824 大阪府吹田  
市山田西 2-8 Osaka (JP). 森 勇介 (MORI, Yusuke)  
[JP/JP]; 〒576-0033 大阪府交野市私市 8-16-9 Osaka  
(JP). 吉村政志 (YOSHIMURA, Masashi) [JP/JP]; 〒  
720-0064 広島県福山市延広町 2-10 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 弁理士 西澤利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒  
150-0042 東京都渋谷区宇田川町 37-10 麻仁ビル 6 階  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, IL, IN, KR, RU, US.

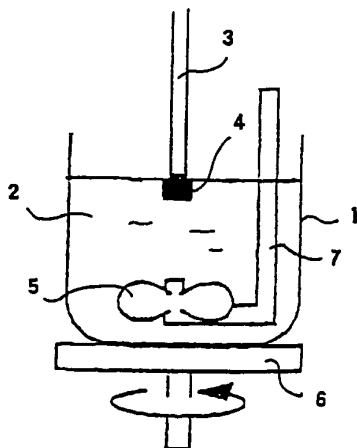
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR GROWING HIGH QUALITY SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: 高品質単結晶の育成方法とその装置



(57) Abstract: A method for growing a single crystal which comprises contacting a seed crystal (4) to a raw material melt (2) in a crucible (1), characterized in that a blade (5) or a baffle plate is provided in the raw material (2) melt in the crucible (1) and the growing of a single crystal is performed by pulling up the seed crystal with rotating the crucible (1). The method can be used for growing various single crystals including CLBO from a highly viscous melt of a raw material (2) as a high quality and high performance crystal.

WO 00/71786 A1



---

(57) 要約:

るつぼ（１）内で加熱融解した原料溶液（２）に種子結晶（４）を接触させて単結晶を育成する方法において、るつぼ（１）内の原料溶液（２）中に羽根体（５）もしくはじゃま板体を配置し、るつぼ（１）を回転させながら引上げ育成することにより、ＣＬＢＯをはじめとする各種の単結晶を、高粘性の原料溶液（２）から、高品質、高性能な結晶として育成する。

## 明 細 書

## 高品質単結晶の育成方法とその装置

## 技術分野

この出願の発明は、高品質単結晶の育成方法とその装置に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、高粘性の溶液原料であっても高品質な単結晶を育成することのできる新しい結晶育成方法とそのための装置に関するものである。

## 背景技術

従来より、酸化物等の単結晶の育成方法として、原料をるつぼ内で加熱融解した後に、種子結晶を原料溶液に接触させ、この種子結晶を回転させながら丸棒状単結晶を引上げて育成する方法が知られている。この引上げ法は、大口径結晶を効率良く育成することができる方法として様々な単結晶の育成のために用いられてもいる。

また、原料をるつぼ内で加熱融解した後に、種子結晶を原料溶液に接触させ、液面下で温度を徐冷して結晶を析出させて育成する方法（カイロポラス法）等も知られている。

しかしながら、従来の種結晶との接触による単結晶の育成方法には、所要温度での育成時の原料溶液の粘性が高い場合には、るつぼ内の原料溶液の流れが悪くなるため、温度や過飽和度等の不均一性が生じ、結晶の品質が低下しや

9 いという問題があった。

たとえば、非線形光学結晶としての  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  ( $\text{CLBO}$ ) 等は高出力紫外レーザー光発生用のものとして注目がされているものであって、極高レーザー損傷耐力、極低光学損失、高均一性等の優れた性能と品質を持つものとするのが望まれているが、ボレート系結晶であることからその融解溶液の粘性が高く、このことが高品質、高性能な単結晶を育成することを難しくしていた。実際の測定でも、たとえばセルフフラックス組成の  $\text{CLBO}$  溶液の粘性は、育成温度の  $840^\circ\text{C}$  近傍において約  $1000\text{ cS}$  (センチストークス) の高い粘度にあることが確認されている。

そして、たとえば  $\text{CLBO}$  冷却法でのシード棒回転による単結晶の育成では、図 7 に示したように原料溶液の温度分布が良好でなく、しかも結晶成長が速いため、どうしても高品質、高性能結晶を育成することが制約されていた。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解消し、高粘性の原料溶液であっても、高品質、高性能な単結晶を育成することのできる、改善された新しい方法と、そのための装置を提供することを課題としている。

#### 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第 1 には、るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成する方法において、るつぼ内の原



料溶液中に羽根体もしくはじゃま板体を配置し、該羽根体もしくはじゃま板体は回転させることなくるつぼを回転させながら育成することを特徴とする高品質単結晶の育成方法を提供する。また、この出願の発明は、第2には、原料溶液に接触させた種子結晶を徐々に引上げることにより育成する方法を、第3には、種子結晶が接触する原料溶液の液面下を徐冷して種子結晶の表面に単結晶を折出させて育成する方法を、第4には、るつぼを回転させるとともに、種子結晶も回転させる方法を、第5には、酸化物単結晶を育成する前記方法を、第6には、酸化物単結晶がボレート系酸化物の単結晶である方法を、第7には、ボレート系酸化物が、 $\text{CsLiBO}_3$ 。またはこのもののCsおよびLiの少なくとも一方を他のアルカリ金属元素並びにアルカリ土類金属元素の少なくとも一種により部分的に置換した酸化物である方法を、第8には、AlおよびGaの元素の少なくとも一方がドーピングされている酸化物である方法を提供する。そして、この出願の発明は、第9には、ボレート系酸化物が、 $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $0 < x < 1$ ) で表わされ、引き上げ法により育成される方法を、第10には、酸化物単結晶が、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、酸化物高温超伝導物質または酸化物熱電変換物質である方法を提供する。

さらにこの出願の発明は、第11には、るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成するための装置において、るつぼ内の原料溶液中に配置される羽根体もしくはじゃま板体とともに、るつぼを回転さ

せる回転体を備えていることを特徴とする高品質単結晶の育成装置を提供し、第 12 には、原料溶液に接触させた種子結晶を徐々に引上げる引上げ機構が具備されている育成装置を、第 13 には、種子結晶が接触する原料溶液の液面下を徐冷する冷却機構が具備されている育成装置を、第 14 には、種子結晶を回転させる機構が具備されている育成装置を、第 15 には、上記いずれかの育成装置よりなる酸化物単結晶育成装置を、第 16 には、ボレート系酸化物単結晶を育成するための上記育成装置をも提供する。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、この発明の方法、装置の概要を示した構成図である。

図 2 は、実施例としての育成装置を示した断面図である。

図 3 は、羽根体を例示した平面図である。

図 4 は、羽根体の側面図である。

図 5 は、結晶成長の履歴を示した図である。

図 6 は、原料溶液の温度分布を示した図である。

図 7 は、従来法の場合の溶液の温度分布を示した図である。

なお、図中の符号は以下のものを示している。

- 1     るつぽ
- 2     原料溶液
- 3     シード棒
- 4     種子結晶

- 5 羽根体
- 6 回転体
- 7 支持棒

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記のとおりの特徴を有するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

まず、この出願の発明の単結晶の育成方法においては、るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成することを基本としている。そしてこの発明の育成方法においては、従来より知られている引上げ法、あるいは徐冷による冷却法（カイロポーラス法）等の各種の態様が適宜に採用される。いずれの場合でも原料物質の融解により生成させた溶液（融液である場合を含む）に、種結晶を接触させて単結晶育成する点において共通している。

この発明の方法の実施においては、育成装置は、るつぼと、このるつぼ内に入れた原料を加熱融解するための加熱手段と、加熱温度の検出・制御手段、そして加熱融解された原料溶液（融液を含む）に種子結晶を接触させる結晶支持手段とを基本的に備えている。そして、この出願の発明においては、たとえばその概要図を示した図１のように、るつぼ（１）内で加熱融解した原料溶液（２）に、シード棒（３）等の結晶支持手段により支持した種子結晶（４）を接触させて単結晶を育成するに際し、るつぼ（１）内の原料溶液（２）中には、羽根体（５）もしくはじゃま板体

を配置し、るつぼ（１）を回転させながら育成することを特徴としている。このるつぼ（１）の回転のために、育成装置には、たとえばるつぼ（１）を載置した状態で回転する回転体（６）を備えてもいる。

引上げ法による場合には、シード棒（３）を回転しながら、もしくは回転しない静止した状態でシード棒（３）を上方へ引上げることになる。一方、冷却法による場合には、中空のシード棒（３）を用いて中空部に冷却ガスを供給し、液面下を徐冷して種子結晶（４）の表面に単結晶を析出させて育成する方法や、液面下の徐冷のために炉のヒーター全体の温度を徐々に下げる方法等が採用される。前者の方法は、種結晶を溶かさないようにするために用いられる。これらの場合もシード棒（３）等の支持手段は回転させてもよいし、あるいは回転しない静止状態にあってもよい。ただ、この出願の発明は、基本的思想として、以上のようなシード棒（３）、そしてこれに支持した種子結晶（４）の回転を必須とすることなしに、るつぼ（１）を回転させることを特徴としている。シード棒（３）と種子結晶（４）の回転は、このるつぼ（１）の回転に対しての相対運動として適宜に必要な応じて選択されることになる。

そして、この出願の発明では羽根体（５）もしくはじゃま板体は、原料溶液（２）内においてはそれ自身は静止状態にあってもよく、一方、るつぼ（１）は、たとえば図１のように、回転体（６）によって回転するようにしている。

このような特徴のある羽根体（５）もしくはじゃま板の

存在と、るつぼ（１）の回転によって、原料溶液の攪拌効果が高まり、育成の場合に問題となる拡散境界層（diffusion boundary layer）を薄くでき、原料物質の成長表面への供給量を増加させ、かつ過飽和度を均一にすることができる。このことによって、育成温度において高粘性の原料溶液であっても、高品質、高性能な単結晶を育成することが可能となる。

羽根体（５）もしくはじゃま板体については各種の形状のものとして、育成の対象となる単結晶や原料物質の組成、種類、そして原料溶液の組成や粘性、さらには、原料溶液（２）中への挿入深さや、るつぼ（１）の回転中心からの距離、原料溶液（２）の流れ方向と流れ速度等を考慮して配置することができる。好適なものとしては、たとえば複数枚の羽根を放射状に配設してそれらの中心部において固定した。いわゆるスクリー形状のものとすることや、複数枚のじゃま板小片を配設したもの等が例示される。

これらの羽根体（５）やじゃま板体は、回転しない静止状態に置いているが、所望によっては、振動や、上下方向並びに水平方向の少なくともいずれかの往復運動等の動きを与えるようにしてもよい。また、羽根体（５）やじゃま板体は、図１のように、支持棒（７）により上方よりるつぼ（１）内に挿入し、かつ引上げできるようにし、原料溶液（２）中への配置深さ等を調整できるようにしてもよいし、るつぼ（１）の底部等に取り付け固定できるようにしてもよい。より好ましくは前者のようにすることが考慮され

る。

回転体（６）によるるつぼ（１）の回転については、種子結晶（４）の回転方向に対して、正回転、あるいは正逆切替え回転できるようにすることが考慮される。また、このるつぼ（１）の回転については、育成の過程において回転速度を変更制御できるようにすることも考慮される。回転方向や回転速度の変更制御は、たとえばるつぼ（１）中の溶液の流れ、温度や単結晶の育成の大きさ等の光学的検知や、あるいは溶液の流れ、温度等の羽根体（５）ないしは支持棒（７）での感圧、感熱検知等と連係したものとすることも考慮される。

そして、この発明が対象とする単結晶は、各種のものであってよく、育成温度における原料溶液が高粘性のものに対してこの発明はより効果的である。単結晶としては、たとえば各種の酸化物がある。特に、この発明は、高品質、高性能な単結晶が望まれている  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ （ $\text{CLBO}$ ）、あるいはその組成における  $\text{Cs}$ 、 $\text{Li}$  の他のアルカリ金属、もしくはアルカリ土類金属原子による部分的置換組成さらには、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$  等の原子のドーピングされたもの等の粘性の高いボレート系結晶の育成に好適である。後述の実施例においては前記  $\text{CLBO}$  の冷却法による育成を例として説明しているが、これに限られることはない。

引き上げ法（チョクラルスキー法： $\text{Cz}$  法）による  $\text{GdYCOB}$ 、すなわち  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  の結晶育成においても、この発明の方法によって高品質な結晶が得られている。特に引き上げ法においてはじゃま板体

の配置が有効でもある。

また、育成される酸化物としては、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、そして、酸化物高温超伝導材料、 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ （ $x$ は約1）等の酸化物熱電変換材料も例示される。

そこで以下に実施列を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。

## 実施例

### （育成装置）

育成装置として、全体が図2の構成となるようにした。白金るつぼを用い、このるつぼをモーターにより回転できるようにしている。また、この装置では、シード棒（3）として中空のものをを用い、その下端には種子結晶（4）を支持し、中空のシード棒（3）内へのシード冷却用ガスの供給により、種子結晶（4）を冷却できるようにしている。これによって、種子結晶（4）が溶け落ちるのを防止している。この装置によれば、従来では種子結晶が融解して困難であったメルト組成での育成も可能となる。

白金るつぼ内には、図3および図4に示した白金製のスクリュウ型羽根体（5）を支持棒（7）に取付けて配置した。羽根体（5）は、6枚の羽根を有し、羽根角度 $40^\circ$ として配置している。羽根体（5）は、その羽根中心

（A）が、るつぼの回転中心に相当する平面位置に配置され、るつぼの内底面からの羽根中心（A）の距離（H）が調整できるようにしている。なお、距離（H）についてはできるだけるつぼの内底面近傍に位置するようにした。

なお、図 4 に示しているアルシント管および F K S パイプは、いずれも株式会社フルヤ金属 (F U R U Y A M E T A L C O . , L T D . ) から購入したものであって、アルシント管は、アルミナ ( $A l_2 O_3$ ) が主原料とされているものであり、また F K S パイプは、白金 (P t) に  $Z r O_2$  を含有したものにより構成されている。

#### (単結晶育成)

上記の育成装置を用いて、るつぼを回転させて冷却法により C L B O 単結晶の育成を行った。

シード棒は回転させず、同様に羽根体も回転しない静止状態において育成を行った。原料溶液は C L B O セルフフラックス組成としている。このセルフフラックスの成分組成は、 $C s : L i : B : O = 1 : 1 : 5 . 5 : 9 . 2$  とした。また、この組成は化学量論組成 (メルト組成) とすることも良好であることが確認されている。

原料溶液の最高加熱温度は  $900^{\circ}C$  とした。

温度降下とるつぼ回転の条件は次のとおりとした。

温度降下

$0 . 1^{\circ}C / d a y$

るつぼ回転

$30 r p m$

温度降下の側定点は、最初の基準は溶液の液面とし、その後、その液面の温度に対して  $0 . 1^{\circ}C / d a y$  が降下させている。その際の温度測定は、図 2 に示した制御用センサにより行い、溶液全体に一様に  $0 . 1^{\circ}C / d a y$  で降下させるようにしている。



図 5 は、従来の通常法と比較した場合の結晶履歴を示したものであり、図 6 は、原料溶液の温度分布を示したものである。図 6 からは、るつぼ内の溶液の温度分布が従来法に比べて液面からの高さ方向でより均一化され、結晶成長が均一となっていることがわかる。

この図 6 の原料溶液の温度分布の結果についてさらに検討したところ、液面からの高さ（深さ）が約 10 cm の位置までの間の温度差（ $\Delta t$ ）が  $-0.5^{\circ}\text{C}$  までの範囲にあること、つまり  $-0.5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$  であることが良質な単結晶の育成のために望ましいことが確認された。

また、図 5 に示されているように、従来の育成法では、最初の立ち上がりの成長は遅いが、途中で成長速度が上がり、最終的な成長速度はかなり速くなる。これは、結晶が小さい時はシード棒が回転しても攪拌効果があまりなく、結晶が大きくなると結晶自身が溶液を攪拌し、急に成長が速くなることを示している。

これに対し、この発明の方法による羽根体を挿入してのるつぼ回転による育成では、最初の立ち上がりの成長は、従来のシード棒回転による育成の場合よりも速い。なぜならるつぼの回転によって溶液の攪拌が十分行われているため、拡散境界層と呼ばれる育成速度を決定する層が薄くなるからである。さらに過飽和度が均一になるからである。

#### （結晶の評価）

育成された結晶の品質を評価するため、結晶を厚さ 1.5 cm でウェハー状にカットし 3 面研磨を施したサンプルについて He-Ne レーザーにより結晶の内部散乱を観察

した。品質の良い結晶では内部に散乱が起こり、内部が赤く光り散乱点に分かる。悪い場所については、パスが見える。

観察の結果、この発明の方法によって羽根体を挿入してのるつぼ回転により育成した結晶は品質に優れていることが確認され、わずかに種子結晶の下部においてパスが見られた。

一方、従来法により育成された結晶では、全体的にパスが見られ、結晶の品質において問題があった。

また、耐レーザー特性評価用試料として、上記と同じもの、および従来の方法で育成した結晶の $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ のサイズのものを用いた。損傷閾値の測定は(001)面について行った。レーザーの光源は縦、横シングルモードのQスイッチNd:YAGレーザーを用いた。評価は、Nd:YAGレーザーの第4高調波である発振波長 $266\text{ nm}$ に対して行った。パルス幅は $0.75\text{ ns}$ である。

直径 $8\text{ mm}$ の光を焦点距離 $100\text{ mm}$ のレンズにより集光させた。ここでは、焦点部が入射表面から $5\text{ mm}$ になるように結晶の位置を調整し、1ショットごとに結晶を移動させた。この場合の集光条件では入射表面に損傷が生じてないことを確認している。Nd:YAGレーザーの同軸状に連続光のHe-Neレーザーを通し、移動ごとにレーザー照射部に散乱点があるかどうかを確認するとともに、ショット後に新しく散乱点が発生するかどうかを目視によって調べ、損傷の有無を判断した。入射エネルギーが損傷閾

値に比べて高い場合、集光部ではプラズマが観察される。閾値付近では散乱点の発生が確認されるだけである。レーザーパルスの強度は $\lambda/2$ 板（偏光回転子）とポラロイズの組み合わせにより変化させた。入射エネルギーはカロリメーターで較正を行ったバイブラナフォトチューブとオシロスコープによりモニタしている。参照試料として熔融石英（ $10.4 \text{ GW/cm}^2$ ）を用いた。

このような手順でNd:YGAレーザーの第4高調波（ $266 \text{ nm}$ ）により内部レーザー損傷閾値を測定した。この発明の方法によって羽根体を挿入してのるつぼ回転により育成した結晶の内部レーザー損傷閾値と、従来法で育成した結晶並びに熔融石英の内部レーザー損傷閾値を表1に示した。

表 1

| 方 法   | ダメージ閾値<br>( $\text{GW/cm}^2$ ) |
|-------|--------------------------------|
| 熔融石英  | 10.4                           |
| 従 来 法 | 8.8-8.9                        |
| 本 発 明 | 10.4-20.8                      |

表1で示されるように、従来の育成法により育成した結晶の内部レーザー損傷閾値は熔融石英に比べ低かったのに対し、羽根体を挿入してのるつぼ回転により育成したこの

発明の方法による結晶の内部レーザー損傷閾値は、低いところでも溶融石英より高い値をもち、最も高いところでは溶融石英の２倍程度にもなることが確認された。

以上のように、従来の方法で育成した結晶とこの発明の方法により育成した結晶の内部レーザー損傷閾値を比較すると、この発明の結晶の方が従来のものよりかなり高くなることがわかる。これは結晶性がかなり良くなったことを意味している。

#### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、ＣＬＢＯをはじめとする各種の単結晶が、高粘性の原料溶液から、高品質、高性能な結晶として育成されることになる。

## 請求の範囲

1. るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成する方法において、るつぼ内の原料溶液中に羽根体もしくはじゃま板体を配置し、該羽根体もしくはじゃま板体は回転させることなくるつぼを回転させながら育成することを特徴とする高品質単結晶の育成方法。
2. 原料溶液に接触させた種子結晶を徐々に引上げることにより育成する請求項1の方法。
3. 種子結晶が接触する原料溶液の液面下を徐冷して種子結晶の表面に単結晶を折出させて育成する請求項1の方法。
4. るつぼを回転させるとともに、種子結晶も回転させる請求項1ないし3のいずれかの方法。
5. 酸化物単結晶を育成する請求項1ないし4のいずれかの方法。
6. 酸化物単結晶がボレート系酸化物の単結晶である請求項5の方法。
7. ボレート系酸化物が、 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 、またはこのもののCsおよびLiの少なくとも一方を他のアルカリ金属元素並びにアルカリ土類金属元素の少なくとも一種により部分的に置換した酸化物である請求項6の方法。
8. AlおよびGaの元素の少なくとも一方がドーピングされている酸化物である請求項7の方法。
9. ボレート系酸化物が $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $0 < x < 1$ ) で表わされ、引き上げ法により育成

される請求項 6 の方法。

10. 酸化物単結晶が、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、酸化物高温超伝導物質または酸化物熱電変換物質である請求項 5 の方法。

11. るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成するための装置において、るつぼ内の原料溶液中に配置される羽根体もしくはじゃま板体とともに、るつぼを回転させる回転体を備えていることを特徴とする高品質単結晶の育成装置。

12. 原料溶液に接触させた種子結晶を徐々に引上げる引上げ機構が具備されている請求項 11 の育成装置。

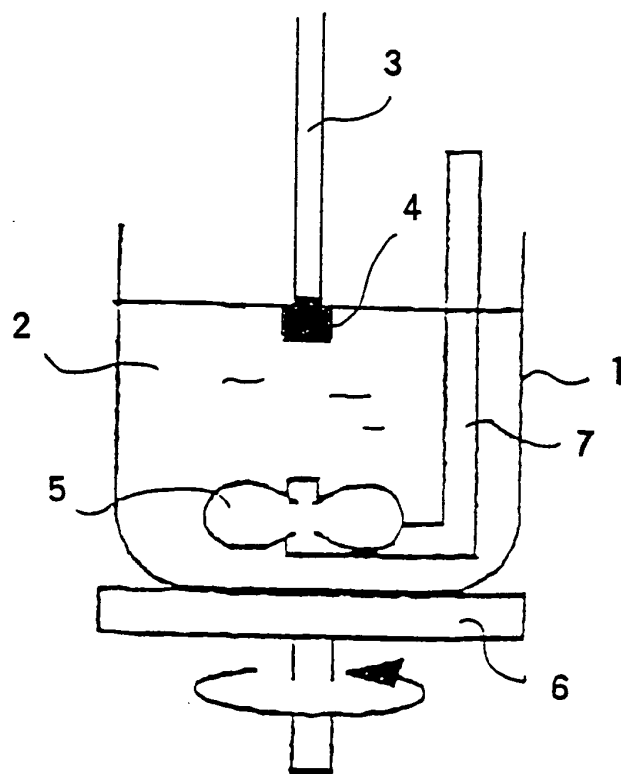
13. 種子結晶が接触する原料溶液の液面下を徐冷する例却機構が具備されている請求項 11 の育成装置。

14. 種子結晶を回転させる機構が具備されている請求項 11 ないし 13 のいずれかの育成装置。

15. 請求項 11 ないし 14 のいずれかの育成装置よりなる酸化物単結晶育成装置。

16. ボレート系酸化物単結晶を育成するための請求項 15 の育成装置。

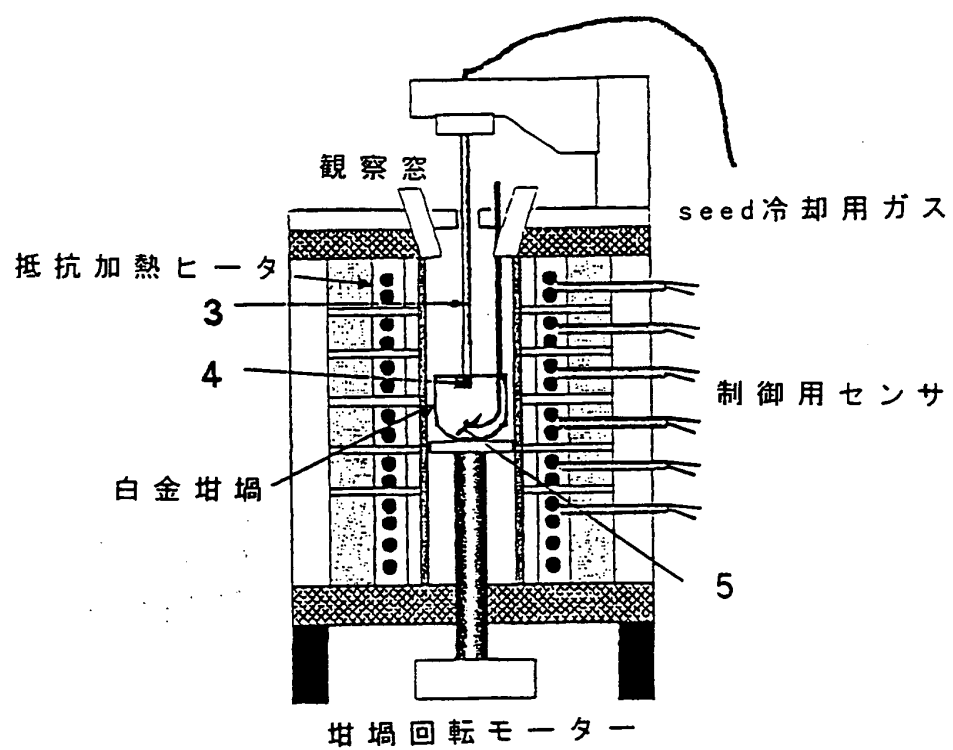
図 1



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

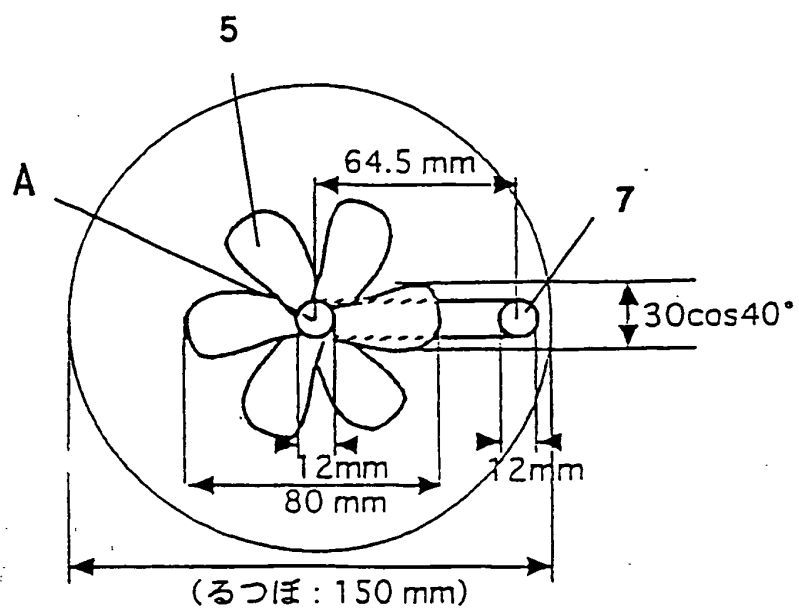


図 2



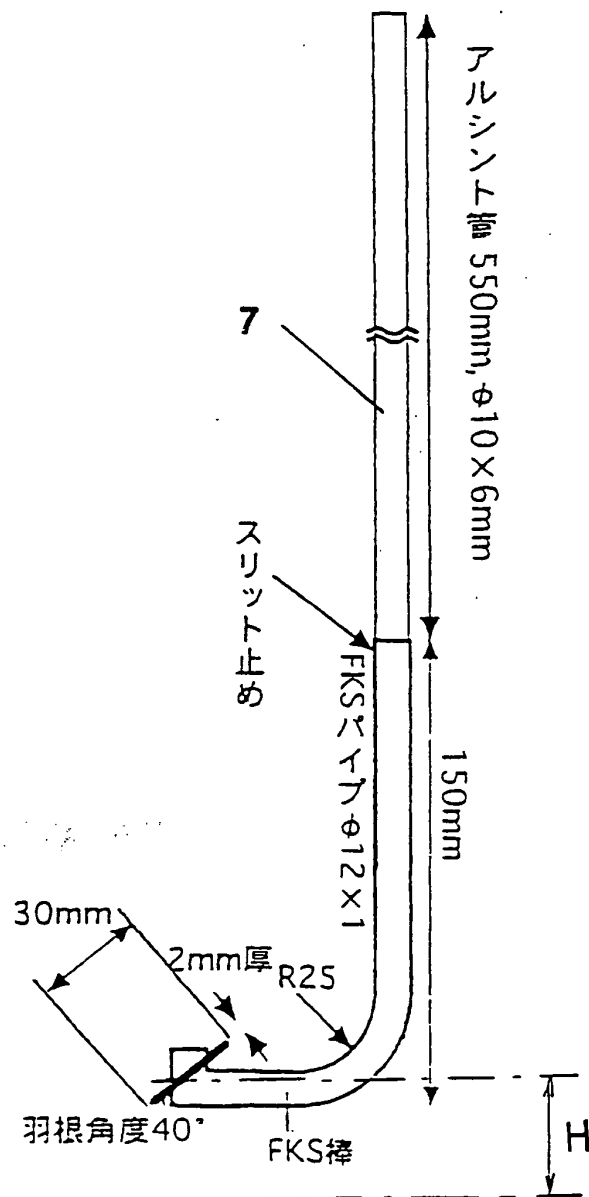
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

図 3



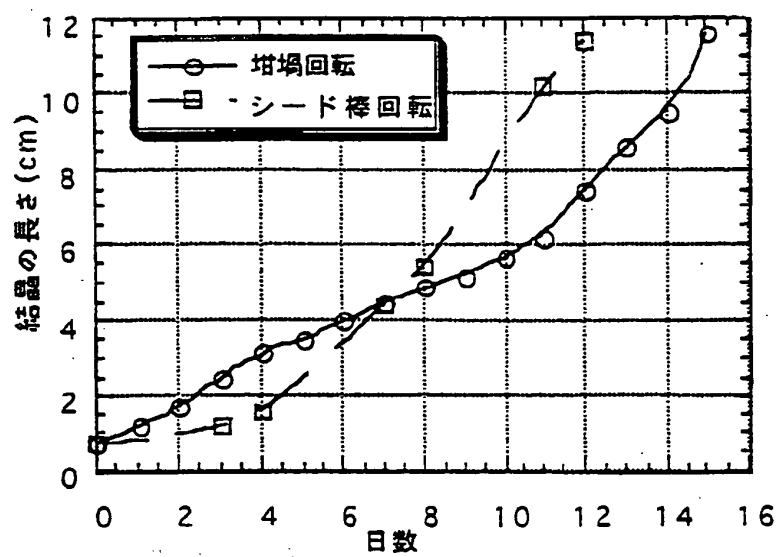
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

図 4



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

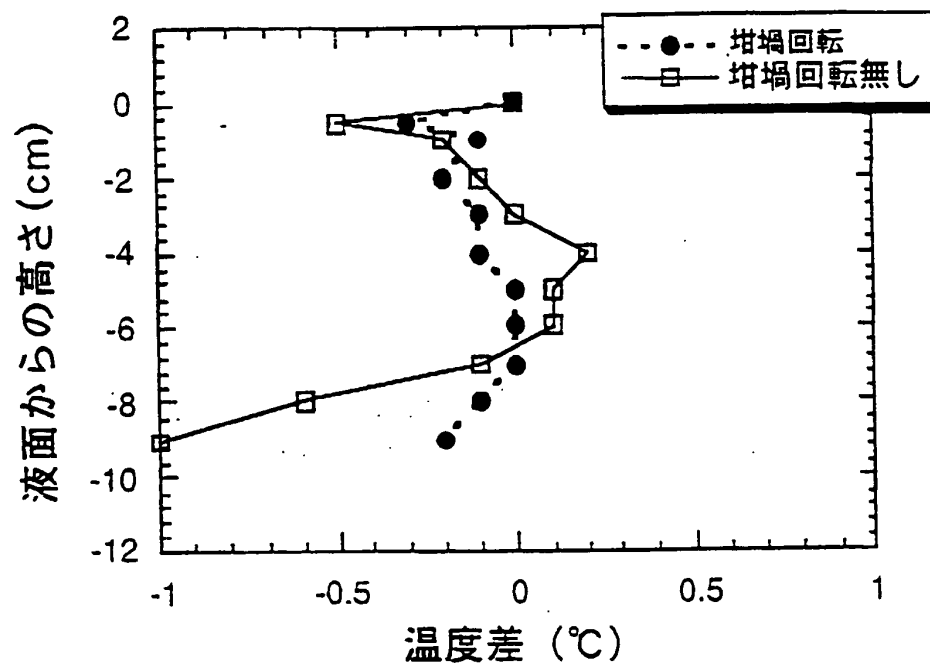
図 5



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

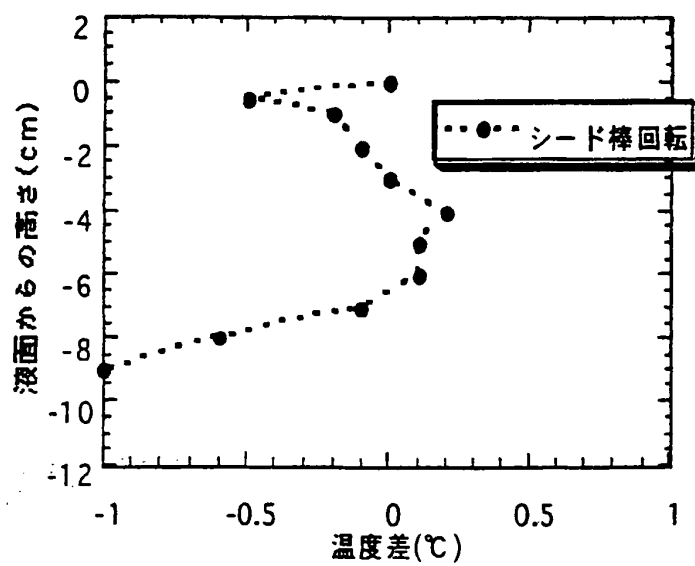


図 6



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

図 7



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03264

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>Int.Cl <sup>7</sup> C30B15/00, 17/00  |  |  |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl <sup>7</sup> C30B1/00-35/00  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000   |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>CAS ONLINE<br>JICST FILE  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |  |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| X<br>Y<br>A   | JP, 63-159284, A (Mitsubishi Electric Corporation),<br>02 July, 1988 (02.07.88),<br>page 1, right column, lines 1 to 3; page 2, lower right<br>column, lines 12 to 14; Fig. 1 (Family: none) | 1, 2, 5, 11, 12, 15<br>6-10, 16<br>3, 4, 13, 14                                |
| X   | JP, 58-208193, A (Hitachi, Ltd.),<br>03 December, 1983 (03.12.83),<br>page 2, upper left column, lines 5 to 8; Fig. 2<br>(Family: none)  | 1, 2, 4, 11, 12, 14  |
| Y   | JP, 08-295507, A (Hoya Corporation),<br>12 November, 1996 (12.11.96),<br>Claim 1; page 3, left column, lines 24 to 25<br>(Family: none)  | 6-8, 16  |
| Y   | EP, 786542, A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.),<br>30 July, 1997 (30.07.97),<br>Claims 1, 2, 5<br>& JP, 09-208390, A<br>Claims 2, 3, 5<br>& US, 5998313, A                              | 8  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>14 June, 2000 (14.06.00)   |  | Date of mailing of the international search report<br>27 June, 2000 (27.06.00) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office  |  | Authorized officer   |
| Facsimile No.   |  | Telephone No.  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03264

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | Furuya H. et al., "Development of New Nonlinear Optical Crystal GdYCOB with Tunable Birefringence", Nippon Kessho Seicho Gakkaishi, Vol. 25, No. 5, 1998, pp. 193-199, See the abstracts at page 193 | 6, 9, 16              |
| Y         | JP, 55-015938, A (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 04 February, 1980 (04.02.80), Claims 1, 2; Figs. (Family: none)  | 10                    |
| A         | JP, 07-277880, A (Hitachi Metals, Ltd.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claim 2; Fig. 2 (Family: none)   | 1-16                  |

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)

〔P C T 1 8 条、P C T 規則 43、44〕

|                                  |   |                         |  |
|----------------------------------|---|-------------------------|--|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号<br>00-F-024PCT | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記 5 を参照すること。 |                         |  |
| 国際出願番号<br>PCT/JP00/03264         | 国際出願日<br>(日.月.年) 22.05.00                             | 優先日<br>(日.月.年) 22.05.99 |  |
| 出願人 (氏名又は名称)<br>科学技術振興事業団        |   |                         |  |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (P C T 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

るつぼ (1) 内で加熱融解した原料溶液 (2) に種子結晶 (4) を接触させて単結晶を育成する方法において、るつぼ (1) 内の原料溶液 (2) 中に羽根体 (5) もしくはじゃま板体を配置し、るつぼ (1) を回転させながら引上げ育成することにより、CLBOをはじめとする各種の単結晶を、高粘性の原料溶液 (2) から、高品質、高性能な結晶として育成する。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C30B15/00, 17/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 CAS ONLINE  
 JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号                                |
|-----------------|--|---|
| X<br>Y<br>A     | JP, 63-159284, A(三菱電機株式会社), 2.7月. 1988(02.07.88),<br>第1頁右欄第1-3行, 第2頁右下欄第12-14行, 第1図(ファミリーなし) | 1, 2, 5, 11, 12, 15<br>6-10, 16<br>3, 4, 13, 14 |
| X               | JP, 58-208193, A(株式会社日立製作所), 3.12月. 1983(03.12.83),<br>第2頁左上欄第5-8行, 第2図(ファミリーなし)             | 1, 2, 4, 11, 12, 14                             |
| Y               | JP, 08-295507, A(ホーヤ株式会社), 12.11月. 1996(12.11.96),<br>請求項1, 第3頁左欄第24-25行(ファミリーなし)            | 6-8, 16   |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14.06.00

国際調査報告の発送日 27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 五十 棲 毅  
 4G 9440  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | EP, 786542, A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.), 30. 7月. 1997<br>(30. 07. 97), 請求項1, 請求項2, 請求項5<br>& JP, 09-208390, A, 請求項2, 請求項3, 請求項5 & US, 5998313, A  | 8                |
| Y                     | Furuya H. et al., "Development of New Nonlinear Optical<br>Crystal GdYCOB with Tunable Birefringence", Nippon Kessho<br>Seicho Gakkaishi, Vol. 25, No. 5, 1998, pp. 193-199,<br>See the abstracts at page 193 | 6, 9, 16         |
| Y                     | JP, 55-015938, A (東京芝浦電気株式会社), 4. 2月. 1980 (04. 02. 80),<br>請求項1, 請求項2, 図 (ファミリーなし)   | 10               |
| A                     | JP, 07-277880, A (日立金属株式会社), 24. 10月. 1995 (24. 10. 95),<br>請求項2, 図2 (ファミリーなし)  | 1-16             |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/03264

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C30B15/00, 17/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAS ONLINE  
JICST科学技術文献ファイル

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号                                |
|-----------------|--|---|
| X<br>Y<br>A     | JP, 63-159284, A (三菱電機株式会社), 2. 7月. 1988 (02. 07. 88),<br>第1頁右欄第1-3行, 第2頁右下欄第12-14行, 第1図 (ファミリーなし) | 1, 2, 5, 11, 12, 15<br>6-10, 16<br>3, 4, 13, 14 |
| X               | JP, 58-208193, A (株式会社日立製作所), 3. 12月. 1983 (03. 12. 83),<br>第2頁左上欄第5-8行, 第2図 (ファミリーなし)             | 1, 2, 4, 11, 12, 14                             |
| Y               | JP, 08-295507, A (ホヤ株式会社), 12. 11月. 1996 (12. 11. 96),<br>請求項1, 第3頁左欄第24-25行 (ファミリーなし)             | 6-8, 16   |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 06. 00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
五十 棲 毅

4G 9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | EP, 786542, A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.), 30. 7月. 1997<br>(30. 07. 97), 請求項1, 請求項2, 請求項5<br>& JP, 09-208390, A, 請求項2, 請求項3, 請求項5 & US, 5998313, A  | 8                |
| Y                     | Furuya H. et al., "Development of New Nonlinear Optical<br>Crystal GdYCOB with Tunable Birefringence", Nippon Kessho<br>Seicho Gakkaishi, Vol. 25, No. 5, 1998, pp. 193-199,<br>See the abstracts at page 193 | 6, 9, 16         |
| Y                     | JP, 55-015938, A (東京芝浦電気株式会社), 4. 2月. 1980 (04. 02. 80),<br>請求項1, 請求項2, 図 (ファミリーなし)   | 10               |
| A                     | JP, 07-277880, A (日立金属株式会社), 24. 10月. 1995 (24. 10. 95),<br>請求項2, 図2 (ファミリーなし)  | 1-16             |



4T  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

# PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

|  |   |  |
|--|---|--|
| Applicant's or agent's file reference<br>00-F-024PCT                                       | <b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |  |
| International application No.<br>PCT/JP00/03264  | International filing date (day/month/year)<br>22 May 2000 (22.05.00)  | Priority date (day/month/year)<br>22 May 1999 (22.05.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC<br>C30B 17/00 |   |  |
| Applicant<br>JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION                                      |   |  |

|   |   |
|---|---|
| 1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. |   |
| 2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.  |   |
| <input checked="" type="checkbox"/>   | This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). |
| These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.  |   |
| 3. This report contains indications relating to the following items:  |   |
| I <input checked="" type="checkbox"/>   | Basis of the report   |
| II <input type="checkbox"/>   | Priority  |
| III <input type="checkbox"/>  | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability  |
| IV <input type="checkbox"/>   | Lack of unity of invention  |
| V <input checked="" type="checkbox"/>   | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement   |
| VI <input type="checkbox"/>   | Certain documents cited   |
| VII <input type="checkbox"/>  | Certain defects in the international application  |
| VIII <input type="checkbox"/>   | Certain observations on the international application   |

|   |   |
|---|---|
| Date of submission of the demand<br>29 November 2000 (29.11.00) | Date of completion of this report<br>23 April 2001 (23.04.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP                         | Authorized officer  |
| Facsimile No.   | Telephone No.   |



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03264

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages 1-14, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages 6-10,16, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages 3-5,13-15, filed with the letter of 13 April 2001 (13.04.2001)
- ☒ the drawings:  
pages 1-7, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 1,2,11,12
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/03264

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

|                               |        |             |     |
|-------------------------------|--------|-------------|-----|
| Novelty (N)                   | Claims | 3-10, 13-16 | YES |
|                               | Claims |             | NO  |
| Inventive step (IS)           | Claims | 3-10, 13-16 | YES |
|                               | Claims |             | NO  |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 3-10, 13-16 | YES |
|                               | Claims |             | NO  |

### 2. Citations and explanations

Document 1: JP, 63-159284, A (Mitsubishi Electric Corporation), 2 July 1988

Document 2: JP, 58-208193, A (Hitachi, Ltd.), 3 December 1983

Document 3: JP, 08-295507, A (Hoya Corp.), 12 November 1996

Document 4: EP, 786542, A1 (Japan Science and Technology Corp.), 30 July 1997

Document 5: H. Furuya et al., "Development of new nonlinear ...", Nippon Kessho Seicho Gakkaishi, Vol. 25, No. 5, 1998, pp. 193-199

Document 6: JP, 55-015938, A (Tokyo Shibaura Denki KK), 4 February 1980

Document 7: JP, 07-277880, A (Hitachi Metals, Ltd.), 24 October 1995

(Claims 3-10 and 13-16)

#### Conclusion:

These claims are novel and involve an inventive step.

The inventions described in Claims 3-10 and 13-16 in the present application are not disclosed in Documents 1-7 cited in the international search report, and could not be easily conceived by a person skilled in the art.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Features disclosed in Documents 1-7:

Document 1, page 1, right column, lines 1-3, Fig. 1 and page 2, lower right column, lines 12-14, discloses a device for raising a single crystal, wherein a crucible having fixed propeller type blades is rotated.

Document 2, page 2, upper left column, lines 5-8 and Fig. 2, discloses a device for raising a single crystal, wherein there is an agitating means on the bottom of the crucible and the crucible is rotated.

Document 3, Claim 1 and page 3, left column, lines 24-25, and Document 5, page 193, abstract, indicate the recovery of a borate type oxide.

Document 4, Claims 1, 2 and 5, discloses borate type oxides doped with at least Al or Ga.

Document 6, Claims 1 and 2 discloses raising a single crystal of  $\text{LiTaO}_3$ .

Document 7, Claim 2, discloses a process for producing a single crystal of an oxide wherein the single crystal is produced starting from a seed crystal from the melt in a crucible, in which the melt is stirred as the crystal grows by attaching an agitating device in the melt beneath the seed crystal.

Comparison and evaluation

The invention described in Claim 3 in the present application is compared and evaluated below.

The invention described in Claim 3 in the present application agrees with and differs from the invention disclosed in Document 7 in the following points.

(Points of agreement)

- Growth of a single crystal by bringing a seed crystal into a starting material solution melted by heating in a crucible.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



- Slow cooling below the surface of the starting material solution with which the seed crystal is brought into contact, and crystallization of a single crystal on the surface of the seed crystal.

(Points of difference)

- For agitating the starting material solution, in the invention disclosed in Document 7, "a device for agitating the melt is fitted under the seed crystal", whereas in the invention described in Claim 3 of this application, "blades or barrier plates are placed within the starting material in the crucible, and the crucible is rotated without causing said blades or barrier plates to rotate.

The difference above will be considered.

The object of the invention disclosed in Document 7, like that of the invention in the present application, is to agitate a highly viscous solution; however, there is no suggestion of rotating the crucible. On the other hand, in the inventions disclosed in Documents 1 and 2 the solution in a crucible is agitated by placing blades or the like are within the solution; however, these relate to methods for raising a crystal premised on the fact that the crucible is rotated.

Therefore, the invention disclosed in Document 7 and the inventions disclosed in Documents 1 and 2 are based on completely different premises, and a person skilled in the art would not readily combine these inventions.

The inventions described in Claims 4-10 are dependent on Claim 3, and given that the invention described in Claim 3 is novel and involves an inventive step it follows that the inventions described in Claims 4-10 are also novel and involve an inventive step.

The invention described in Claim 13 is also novel

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/JP 00/03264

and involves an inventive step for the same reason as given for Claim 3; and the inventions disclosed in Claims 14-16, which are dependent on Claim 13, are also naturally novel and involve an inventive step.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

6T

## 特 許 協 力 条 約

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 04 MAY 2001

WIPO

PCT

|                                   |   |                         |
|-----------------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号 00-F-024PCT     | 今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/<br>IPEA/416)を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JPO0/03264          | 国際出願日<br>(日.月.年) 22.05.00                             | 優先日<br>(日.月.年) 22.05.99 |
| 国際特許分類(IPC)<br>Int. Cl. C30B17/00 |   |                         |
| 出願人(氏名又は名称)<br>科学技術振興事業団          |   |                         |

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
- この附属書類は、全部で 2 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

|   |                            |         |
|---|----------------------------|---------|
| 国際予備審査の請求書を受理した日<br>29.11.00                                    | 国際予備審査報告を作成した日<br>23.04.01 |         |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(IPEA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官(権限のある職員)<br>五十棲 毅   | 4G 9440 |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 3416                                       |                            |         |

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-14 ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 6-10, 16 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 3-5, 13-15 項、 13.04.01 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-7 ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 1, 2, 11, 12 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 3-10, 13-16 有  
請求の範囲 無

進歩性 (IS)

請求の範囲 3-10, 13-16 有  
請求の範囲 無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲 3-10, 13-16 有  
請求の範囲 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

- 文献1 : JP, 63-159284, A(三菱電機株式会社), 2. 7月. 1988  
文献2 : JP, 58-208193, A(株式会社日立製作所), 3. 12月. 1983  
文献3 : JP, 08-295507, A(ホヤ株式会社), 12. 11月. 1996  
文献4 : EP, 786542, A1(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.), 30. 7月. 1997  
文献5 : FURUYA H. et al., "Development of New Nonlinear...", Nippon Kessho Seicho Gakkaishi, Vol. 25, No. 5, 1998, pp. 193-199  
文献6 : JP, 55-015938, A(東京芝浦電気株式会社), 4. 2月. 1980  
文献7 : JP, 07-277880, A(日立金属株式会社), 24. 10月. 1995

(請求の範囲 3-10, 13-16 について)

結論 :

新規性および進歩性あり。

本願の請求の範囲 3-10, 13-16 にかかる発明は、国際調査報告で引用された文献1-7に記載されておらず、また当業者といえども容易に想到し得ない。

文献1-7に記載された事項 :

文献1の第1頁右欄第1-3行、第1図および第2頁右下欄第12-14行には、単結晶引上げ装置において、プロペラ状の羽根が固定されたルツボを回転することが記載されている。

文献2の第2頁左上欄第5-8行および第2図には、単結晶引上げ装置において、るつぼの底部に攪拌手段を設け、るつぼを回転させることが記載されている。

文献3の請求項1および第3頁左欄第24-25行、または文献5の193頁アブストラクトには、ボレート系酸化物を引上げることが示されている。

文献4の請求項1、請求項2および請求項5には、ボレート系酸化物にAlおよびGa元素の少なくとも一方がドーブされることが記載されている。

文献6の請求項1および請求項2には、LiTaO<sub>3</sub>単結晶を引上げることが記載されている。

文献7の請求項2には、坩堝内の融液から種結晶を起点として単結晶を製造する酸化物単結晶の製造方法において、種結晶下部に融液の攪拌用の治具を付けることにより、結晶成長と同時に融液の攪拌を行うことが記載されている。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

## 第 V 欄の続き

対比および判断:

以下、本願の請求の範囲3の発明に関して、対比および判断を行う。

本願の請求の範囲3の発明と文献7の発明とを対比すると、両者の一致点、相違点は以下のとおりである。

(一致点)

- ・ るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成する点。
- ・ 種子結晶が接触する原料溶液の液面下を徐冷して種子結晶の表面に単結晶を析出させる点。

(相違点)

- ・ 原料溶液の攪拌を行うために、本願の請求の範囲3の発明は「るつぼ内の原料溶液中に羽根体もしくはじゃま板体を配置し、該羽根体もしくはじゃま板は回転させることなくるつぼを回転させる」のに対し、文献7の発明は「種結晶下部に融液の攪拌用の治具を付ける」点。

上記の相違点について、検討を行う。

文献7の発明の目的は本願発明のそれと同じく、高粘性の溶液を攪拌しようとするものであるが、るつぼを回転させることは全く想定していない。これに対し、文献1または文献2の発明は、るつぼ内の原料溶液中に羽根体等を配置し、溶液を攪拌するものであるが、るつぼを回転させることを前提とする引上げ法に関するものである。

したがって、文献7の発明と、文献1または文献2の発明とは、るつぼの回転という点において全く異なる前提に立つものであるから、これらの発明を組み合わせることが当業者にとって容易であるとは認められない。

なお、本願の請求の範囲4-10の発明は、請求の範囲3に従属するものであり、請求の範囲3の発明が新規性および進歩性を有する以上、請求の範囲4-10の発明も当然に新規性および進歩性を有する。

また、本願の請求の範囲13の発明についても、請求の範囲3について述べたと同様の理由により新規性および進歩性を有する。請求の範囲13の発明が新規性および進歩性を有する以上、それに従属する請求の範囲14-16の発明も当然に新規性および進歩性を有する。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

請求の範囲

1. (削除)
2. (削除)
3. (補正後) るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成するに際し、るつぼ内の原料溶液中に羽根体もしくはじゃま板体を配置し、該羽根体もしくはじゃま板体は回転させることなくるつぼを回転させながら育成する方法であって、種子結晶が接触する原料容液の液面下を徐冷して種子結晶の表面に単結晶を折出させて育成することを特徴とする単結晶の育成方法。
4. (補正後) るつぼを回転させるとともに、種子結晶も回転させる請求項3の方法。
5. (補正後) 酸化物単結晶を育成する請求項3または4の方法。
6. 酸化物単結晶がボレート系酸化物の単結晶である請求項5の方法。
7. ボレート系酸化物が、 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  またはこのもののCsおよびLiの少なくとも一方を他のアルカリ金属元素並びにアルカリ土類金属元素の少なくとも一種により部分的に置換した酸化物である請求項6の方法。
8. AlおよびGaの元素の少なくとも一方がドーブされている酸化物である請求項7の方法。
9. ボレート系酸化物が  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $0 < x < 1$ ) で表わされ、引き上げ法により育成

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

される請求項 6 の方法。

10. 酸化物単結晶が、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、  
酸化物高温超伝導物質または酸化物熱電変換物質である  
請求項 5 の方法。

11. (削除)

12. (削除)

13. (補正後) るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成するための装置において、  
るつぼ内の原料溶液中に配置される羽根体もしくはじゃま板体とともに、るつぼを回転させる回転体を備えているとともに、  
種子結晶が接触する原料溶液の液面下を徐冷する冷却機構が具備されていることを特徴とする単結晶の育成装置。

14. (補正後) 種子結晶を回転させる機構が具備されている請求項 13 の育成装置。

15. (補正後) 請求項 13 または 14 の育成装置よりなる酸化物単結晶育成装置。

16. ボレート系酸化物単結晶を育成するための請求項 15 の育成装置。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**